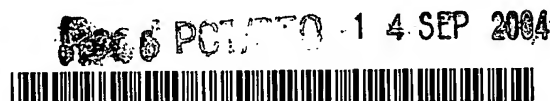


(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2003 (25.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/078391 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 403/16,
C11B 9/00, A61K 7/46

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01561

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Februar 2003 (17.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 12 026.9 19. März 2002 (19.03.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARKERT, Thomas
[DE/DE]; Lottenstr. 55, 40789 Monheim (DE). POR-
RMANN, Volker [DE/DE]; Richrath Strasse 98, 40723
Hilden (DE). RITTLER, Frank [DE/DE]; Mozartstr. 13,
40479 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): IL, JP, SG, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

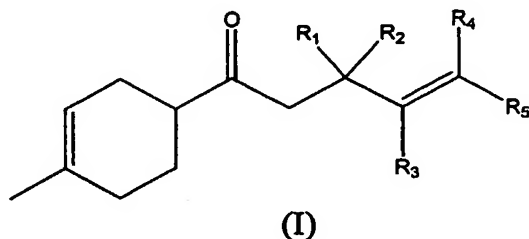
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF UNSATURATED KETONES AS A PERFUME

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON UNGESÄTTIGTEN KETONE ALS RIECHSTOFFE

(57) Abstract: Unsaturated ketones of general formula (I) where
the groups R₁, R₂, R₃, R₄ and R₅ independently = H or 1-6 C alkyl
groups, which can be saturated or unsaturated, straight-chained,
branched or cyclic are characterised by an interesting and original
odour characteristic with good emanation and are suitable for use
as perfumes, for example in cosmetic preparations, technical prod-
ucts or alcoholic perfumery.(57) Zusammenfassung: Ungesättigte Ketone der allgemeinen
Struktur (I) worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig
voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6
C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettigoder verzweigt oder cyclisch sein können, zeichnen sich durch eine interessante und originelle Duftcharakteristik mit grosser
Ausstrahlung aus und eignen sich zur Verwendung als Riechstoffe, zum Beispiel in kosmetischen Präparaten, technischen
Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

"Verwendung von ungesättigten Ketone als Riechstoffe"

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung ungesättigter Ketone spezieller Struktur als Riechstoffe.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5000 kg Rosenblüten notwendig. Die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, dass die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat. Einerseits kann dadurch die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe ergänzt werden, andererseits ist es dadurch möglich, die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus wird es auf diese Weise möglich, den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Im Übrigen besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibend hoher Qualität herstellen lassen und die originale olfaktorische Eigenschaften haben. Insbesondere sollen sie angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Mit anderen Worten: es besteht ein ständiger Bedarf an Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

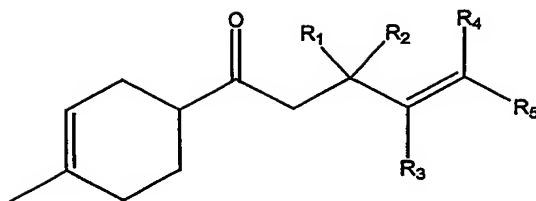
Watanabe, Shoji; Fujita, Tsutomu; Suga, Kyoichi; Yokoyama, Toshiro beschreiben in **J. Appl. Chem. Biotechnol.** 1975, **25**, 733-736 die Herstellung von unter anderem einer Verbindung, die als "1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-1-oxo-4-penten" bezeichnet wird. Für den Fachmann ist unmittelbar und eindeutig ersichtlich, daß diese als Verbindung (IV) bezifferte Substanz falsch bezeichnet und die Strukturformel falsch wiedergegeben ist. Wie sich aus der auf Seite 735 offenbarten Herstellvorschrift - im Einklang mit dem Rest der Publikation - ergibt, ist, daß die Verbindung (III) mit Vinylmagnesiumchlorid umgesetzt wurde. Dabei werden, wie dem Fachmann sofort ersichtlich ist, zwingend Vinylgruppen auf (III) "übertragen", so daß der entstehenden Verbindung (IV) eine Formel zukommen muß, bei der die Seitenkette um eine CH₂-Gruppe kürzer ist. Dies ist ebenfalls im Einklang damit, daß die zusätzlich entstandene Verbindung (V), die offenbar durch weitere Reaktion des primären Produktes mit Vinylmagnesiumchlorid entstanden ist, ebenfalls Vinylgruppen trägt. Verbindung (IV) muß daher die Bezeichnung 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-1-oxo-3-buten zukommen.

Über geruchliche Eigenschaften oder die Eignung der Verbindungen als Riechstoffe ist nichts offenbart.

Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllen und in vorteilhafter Weise als Riechstoffe mit unterschiedlichen nuancierten Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst die Verwendung von ungesättigten Ketonen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, als Riechstoffe.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind folgende chemische Individuen der Formel (I) besonders bevorzugt:

- 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on (I-a)
- 3,3-Dimethyl-1-(4-methylcyclohex-3-enyl)-pent-4-en-1-on (I-b)
- 1-(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-3-propyl-pent-4-en-1-on (I-c)

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können die Verbindungen (I) und insbesondere die Verbindungen (I-a), (I-b) und (I-c) einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von (I-a). In einer anderen Ausführungsform setzt man Gemische der Verbindungen (I) ein.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung Riechstoff-Konzentrate bestehend aus ein oder mehreren der Verbindungen der oben näher bezeichneten allgemeinen Struktur (I).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (I), zeichnen sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der fruchtig-krautige Noten dominieren. Sie weisen eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfumerie auf.

Die Herstellung der Verbindungen (I) kann an sich nach bekannten Syntheseverfahren der organischen Chemie erfolgen. Besonders geeignete Möglichkeiten für die Herstellung der Verbindungen (I) können dem Beispielteil entnommen werden.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel (I):

Dabei setzt man 1-Acetyl-4-methyl-cyclo-3-hexen oder 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en in Gegenwart eines sauren Katalysators mit olefinisch ungesättigten Alkenolen um, wobei die OH-Gruppe der Alkenole sich in alpha-Stellung zur C=C-Doppelbindung des Alkenols befindet. Die OH-Gruppe der Alkanole ist bevorzugt primär, kann jedoch auch sekundär oder tertiär sein.

In Parfüm-Kompositionen verstärken die Verbindungen (I) die Harmonie und die Ausstrahlung sowie die Natürlichkeit und auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Dass die Verbindungen (I) die oben genannten Duftnoten aufweisen, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, dass die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rückschlüsse auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluss der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind und somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen vom Fachmann positiv oder negativ beurteilt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) eignen sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre ausserordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich mit zahlreichen bekannten Riechstoff-ingredienten, beispielsweise anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten umfassen. Die Palette der synthetischen Riechstoffe kann Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen.

Beispiele für geeignete Substanzen, mit denen die Verbindungen (I) kombiniert werden können sind insbesondere:

- (a) Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl, Cedernholzöl, Sandelholzöl, ostindisch, Guajakholzöl, Cabreuva,
- (b) Alkohole wie Farnesol, Geraniol, Citronellol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol], Mugetanol,
- (c) Aldehyde wie Citral, Helional^R, alpha-Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial^R [p-tert.-Butyl- α -methyldihydrozimtaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,
- (d) Ketone wie Allylionon, α -Ionon, β -Ionon, Isoraldein, Methylionon, Nootkaton, Calone, α -, β - und γ -Irone, Damascone,
- (e) Ester wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Ethylacetoacetat, Hexe-

nylisobutytrat, Linalylacetat, Methyl Dihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat, Isobornylisobutytrat, Evernyl,

(f) Lactone wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on, Cyclopentadecanolid, Ethylenbrassylat,

g) Ether wie Herbavert, Ambroxan,

sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moschus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol und Methylantranilat.

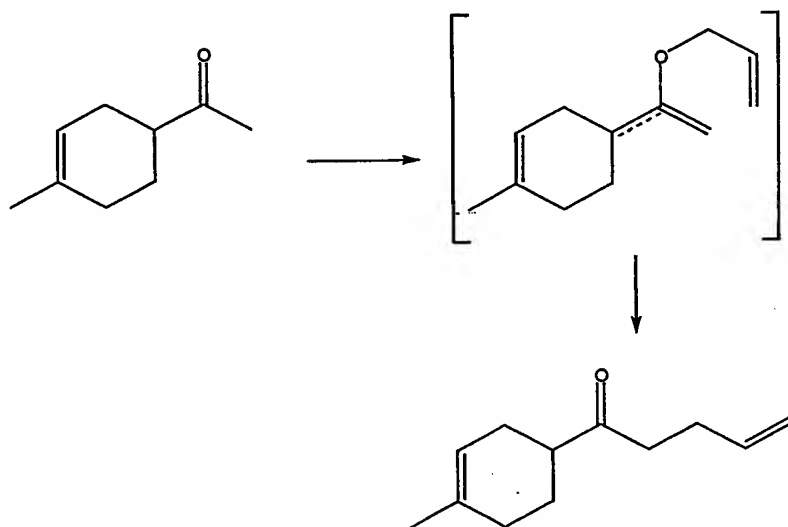
Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindungen der Struktur (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrunden und harmonisieren, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) oder deren Gemische in Riechstoffkompositionen bewegen sich von etwa 1-70 Gew. %, bezogen auf die gesamte Mischung. Gemische der erfindungsgemäßen Verbindungen (I) sowie Kompositionen dieser Art können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pudern, Aerosolen, Zahnpasten, Mundwässern, Deodorantien als auch in der alkoholischen Parfümerie (z.B. Eau de Cologne, Eau de Toilette, Extraits) verwendet werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungsmittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 – 2 Gew. % - bezogen auf das gesamte Produkt – zugesetzt. Diese Werte sind jedoch keine beschränkenden Grenzwerte, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung von 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on



Ansatz:

- 1) 176 g (1,2 mol) 4-Acetyl-1-methyl-cyclohexen (Fa. Aldrich)
- 2) 50 g Schwefelsäure 1% (in abs. Ethanol)
- 3) 214 g (1,44 mol) Triethylorthoformiat
- 4) 139 g (2,4 mol) Allylalkohol

Apparatur: 2 L-Dreihalskolben, Rührer, Thermometer, Stickstoffatmosphäre, danach Autoklav

Ausführung: 4-Acetyl-1-methylcyclohexen 1) wurde im Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in ca. 0,5 Stunden mit dem Schwefelsäure-Ethanol-Gemisch 2) versetzt. Anschließend wurde Komponente 3) in ca. 1 Stunde zudosiert. Der Allylalkohol (Komponente 4) wurde portionsweise zugegeben. Das so hergestellte Gemisch wurde in einen Stahlautoklaveneinsatz überführt und unter 20 bar Stickstoff 5 Stunden lang auf 190°C erhitzt. Die GC-Kontrolle ergab die Abnahme des Edukts bis auf 2% und die Bildung eines Hauptprodukts um 31,5%.

Aufarbeitung: Das Reaktionsgemisch wurde im Scheidetrichter neutral gewaschen, die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Am Wasserstrahlvakuum wurden bis ca. 80°C Leichtsieder abdestilliert. Der Rückstand von ca. 190 g wurde an einer 30 cm Vigreuxkolonne destilliert. Die Hauptmenge von 80 g (Sdp. 50-60°C/0,2 mbar) mit einer GC-Reinheit von 80 % wurde erneut an einer Vigreux-Kolonne destilliert, wobei 50 g Produkt mit einer Reinheit von 95,3% erhalten wurden.

Analytik: Das IR-Spektrum (ATR-Technik) zeigte charakteristische Banden bei 915, 1353, 1439, 1638, 1703 cm^{-1} und einen CH-Schwingungsbereich von 2836 bis 3074 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 400 MHz) zeigte 1 Methylgruppe (2 Singulets) bei 1,6 ppm und wurde überlagert von 1 CH_2 -Gruppe (Dubletts, Nachbaratom zum olefinischen C-Atom im Cyclohexenring, an dem die Methylgruppe sitzt). 3 weitere CH_2 -Gruppen (2 im Cyclohexenring und der Doppelbindung in der Seitenkette benachbart) ergaben zwei Multiplettsignale bei 1,95 (Intensität 4H) und 2,1 ppm (Intensität 2 H). Die der C=O-Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe ergab 2 sehr stark aufgespaltene Multipletts bei 2,25 und 2,35 ppm, das von entarteten Multipletts des Protons auf der anderen Seite der Ketogruppe bei 2,4 ppm überlagert war. Die 4 olefinischen Protonen gaben folgende Signale: 2 Dubletts (2H, endständige Proto-

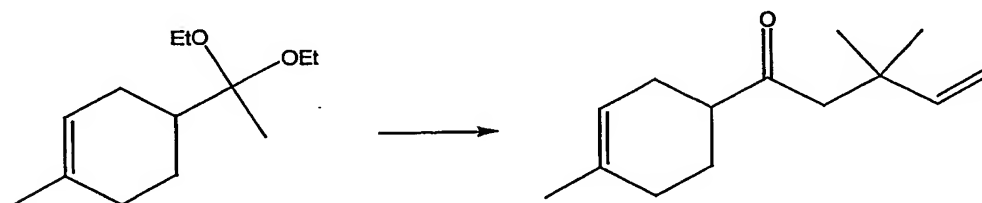
nen der Seitenkette) bei 5,0 ppm, das olefinische Proton im Cyclohexanring ergab ein schwach aufgespaltenes Signal bei 5,35 ppm und das einzelne olefinische Proton in der Seitenkette ergab 2 stark aufgespaltene Signale (Quintetts, 1 H) bei 5,65 ppm, überlagert.

Geruchsbeschreibung: Im Angeruch Davana, fruchtig, grün, Muguet und im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen, schwach Rhabarber.

Hinweis: Daß sich die gemäß Beispiel 1 der vorliegenden Anmeldung hergestellte Verbindung 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on eindeutig von der in J. Appl. Chem. Biotechnol. 1975, 25, 733-736 (siehe oben) genannten und dort fehlerhaft strukturell dargestellten Verbindug (IV) unterscheidet, geht auch aus den unterschiedlichen Geruchscharakteristiken hervor.

Beispiel 2:

Herstellung von 3,3-Dimethyl-1-(4-methylcyclohex-3-enyl)-pent-4-en-1-on



Ansatz:

- 1) 65 g (0,3 mol) 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en
- 2) 37,9 g (0,44 mol) 3-Methyl-2-buten-1-ol (Fa. Aldrich)
- 3) 1,7 g Essigsäure, konz
- 4) 1,7 g Citronensäure (Merck)

Apparatur: 0,5 L-Rührapparat mit Thermometer, Rückflußkühler und Wasserabscheider

Ausführung: Die Komponenten 1), 2) und 3) wurden zusammen vorgelegt und 2 Std. bei 85°C gerührt. Nach Zugabe der Komponente 4 wurde weitere 2 Stunden bei 85°C gerührt. Es wurde auf 50°C abgekühlt und 2,1 g Natriummethylatlösung (30% in Methanol) zugegeben.

Anschließend wurde vorsichtig auf 175°C erhitzt, 3 Stunden gerührt und dabei ca. 20 g Ethanol und 3-Methyl-2-buten-1-ol als Destillat abgenommen.

Aufarbeitung: Nach GC-Kontrolle wurde in Ether aufgenommen, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wurden 56 g Rückstand an einer 30 cm Füllkörperkolonne destilliert. Im Hauptlauf wurden 40,8 g Produkt (Sdp. 76 – 93°C/0,1 mbar) mit einer GC-Reinheit von 91,9 % isoliert.

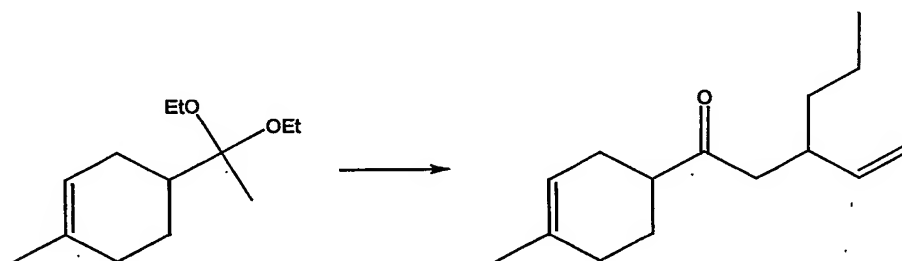
Analytik: Das ^1H -NMR-Spektrum (in CDCl_3 , 280 MHz) zeigte 2 Methylgruppen (2 Singulets, geminale Methylgruppen an C-3) bei 1,0 ppm und 1,1 ppm. Die Methylgruppe am Cyclohexenring zeigte 2 Signale (jeweils ca. 1,5 Hs) bei 1,55 und 1,65 ppm. Die 3 CH_2 -Gruppen im Cyclohexenring ergeben Multiplettsignale bei 1,5 (ca. 2H) und 1,95 (Intensität 4H). Die der C=O-Gruppe benachbarte CH_2 -Gruppe ergab 2 sehr unterschiedlich aufgespaltene Signale (Singulett und Multiplett, 2 Hs) bei 2,5

ppm. Das der Ketogruppe benachbarte Proton am Cyclohexenring erschien als stark aufgespaltenes Multiplett bei 2,2 ppm. Die olefinischen Protonen ergaben ein ddd bei 5,9 ppm (1H) ein Dublett vom Dublett bei 5,0 ppm (2Hs) und ein breites Signal für das olefinische Proton im Cyclohexenring bei 5,4 ppm).

Geruchscharakteristik: Im Angeruch grün, fruchtig, fettig, Limette und im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen fruchtig, holzig, Muguet, Bergamotte.

Beispiel 3:

Herstellung von 1-(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-3-propyl-pent-4-en-1-on



Ansatz:

- 1) 65 g (0,3 mol) 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en
- 2) 44 g (0,44 mol) trans-2-Hexen-1-ol (Fa. Fluka)
- 3) 1,1 g konz. Essigsäure
- 4) 1,1 g Zitronensäure (Fa. Merck)

Apparatur: 0,5 L Rührapparat mit Thermometer, Rückflußkühler und Wasserabscheider.

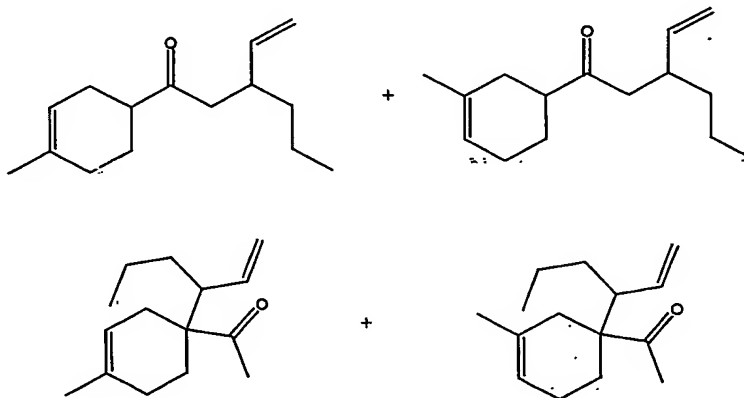
Ausführung: Die Komponenten 1), 2) und 3) wurden zusammen vorgelegt und 2 Std. bei 85°C gerührt. Nach Zugabe der Komponente 4 wurde weitere 2 Stunden bei 85°C gerührt. Es wurde auf 50°C abgekühlt und 2,1 g Natriummethylatlösung (30% in Methanol) zugegeben. Anschließend wurde vorsichtig auf 175°C erhitzt, 3 Stunden gerührt und dabei ca. 20 g Ethanol und trans-2-Hexen-1-ol als Destillat abgenommen.

Aufarbeitung: Nach einer GC-Kontrolle wurde in Ether aufgenommen und neutral gewaschen. Anschließend wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Der Rückstand von 68 g wurde an einer 30 cm Füllkörperkolonne destilliert. Es wurden 52,4 g Hauptlauf (Sdp. ca. 65 – 85°C/0,08-0,04 mbar) mit einer GC-Reinheit von 97,2% erhalten.

Ausbeute: ca. 77,8% d.Th.

Analytik: Das ^1H -NMR-Spektrum (280 MHz in CDCl_3) zeigte nahezu alle Signale doppelt oder dreifach. Dies wird so interpretiert, daß neben den durch die Diels-Alder-Reaktion verursachten Regioisomeren auch die durch die Claisen-Umlagerung möglichen Isomeren vorliegen:

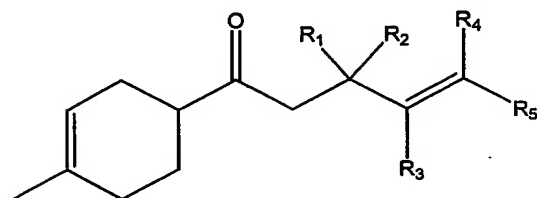


Die Methylgruppe am Ende der Seitenketten ergab einen Signalberg aus überlagerten Triplets bei 0,9 ppm (3Hs). Zwischen 1,1 und 1,4 ppm lagen 2 Multipletts (ca. 4 Hs), wahrscheinlich sind diese den 2 CH₂-Gruppen aus der Seitenkette zuzuordnen. Die Methylgruppe am Cyclohexenring ergab breite Singulets bei 1,6 und 1,7 ppm (je ca. 1,5 Hs). Bei 1,9 und 2,0 ppm fanden sich 2 weitere Signalhaufen (ca. 3Hs) die einer CH-Gruppe und einer CH₂-Gruppe entsprechen, die zur Ketogruppe β -ständig und zu einer Doppelbindung benachbart liegen. Bei 2,1 und 2,15 ppm lagen 2 Singulets mit jeweils einem Echo (ca. 4H) und bei 2,3-2,7 ppm Multipletts und 3 Singuletspitzen (ca. 3 H) aus der unmittelbaren Nachbarschaft der Ketogruppe. Das olefinische CH₂ ergab ein Multiplett zwischen 4,9 und 5,2 ppm (2Hs) und das benachbarte olefinische H eine Signalgruppe in Korrelation bei 5,6 ppm (1H). Das olefinische Proton aus dem Cyclohexenring bildete ein breites Singulett bei 5,4 ppm (1H).

Geruchscharakteristik: Im Angeruch grün, krautig, frisch, Citrus, Jasmon-Note und im Nachgeruch, nach 24 Stunden am Riechstreifen: terpenig, Grapefruit, Schale.

P a t e n t a n s p r ü c h e

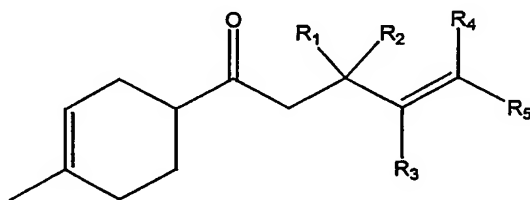
1. Verwendung von ungesättigten Ketonen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, als Riechstoffe.

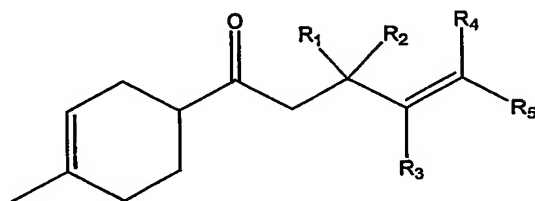
2. 1-(4-Methyl-cyclohex-3-en-1-yl)-4-penten-1-on.
3. 3,3-Dimethyl-1-(4-methylcyclohex-3-enyl)-pent-4-en-1-on.
4. 1-(4-Methyl-cyclohex-3-enyl)-3-propyl-pent-4-en-1-on.
5. Riechstoff-Konzentrate bestehend aus ein oder mehreren der Verbindungen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können.

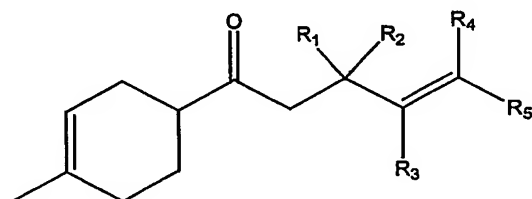
6. Riechstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen (I) allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, wobei die Verbindungen (I) in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Komposition - enthalten sind.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Struktur (I)



(I)

worin die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bedeuten, die gesättigt oder ungesättigt, geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-Acetyl-4-methyl-cyclo-3-hexen oder 1-(1,1-Diethoxyethyl)-4-methylcyclohex-3-en in Gegenwart eines sauren Katalysators mit olefinisch ungesättigten Alkenolen

umsetzt, wobei sich die OH-Gruppe der Alkenole sich in alpha-Stellung zur C=C-Doppelbindung der Alkenole befindet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01561

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C403/16 C11B9/00 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 25, 21 June 1976 (1976-06-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 179728, WATANABE, SHOJI ET AL: "A new preparative method for cyclohexenyl alkenyl ketones" XP002240121 cited in the application abstract & JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY & BIOTECHNOLOGY (1975), 25(10), 733-6 , --- -/--	2,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2003

Date of mailing of the international search report

20/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/01561

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 23, 5 December 1977 (1977-12-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 184046, FUJITA, TSUTOMU ET AL: "Synthesis of new cyclohexenyl ketones from various conjugated diene hydrocarbons" XP002240122 abstract & YUKAGAKU (1977), 26(7), 429-32 ,	2,5
X	----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 7, 17 August 1981 (1981-08-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 62434, HO, TSE-LOK: ".beta.-Bisabolene synthesis: Carroll approach". XP002240123 abstract & SYNTHETIC COMMUNICATIONS (1981), 11(3), 237-9 ,	5
A	----- CH 586 551 A (FIRMENICH & CIE) 15 April 1977 (1977-04-15) the whole document	1,7
A	----- US 4 392 993 A (THOMAS ALAN F ET AL) 12 July 1983 (1983-07-12) claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/01561

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 586551	A	15-04-1977	CH 586551 A5	15-04-1977
			DE 2502767 A1	31-07-1975
			FR 2259091 A1	22-08-1975
			GB 1435887 A	19-05-1976
			JP 1009433 C	26-08-1980
			JP 50105841 A	20-08-1975
			JP 54043061 B	18-12-1979
			NL 7500838 A ,B,	31-07-1975
			US 4289659 A	15-09-1981
			US 4147672 A	03-04-1979
			US 4264467 A	28-04-1981
US 4392993	A	12-07-1983	CH 645337 A5	28-09-1984
			JP 1583243 C	22-10-1990
			JP 2007931 B	21-02-1990
			JP 57070831 A	01-05-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01561

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C403/16 C11B9/00 A61K7/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 25, 21. Juni 1976 (1976-06-21) Columbus, Ohio, US; abstract no. 179728, WATANABE, SHOJI ET AL: "A new preparative method for cyclohexenyl alkenyl ketones" XP002240121 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung & JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY & BIOTECHNOLOGY (1975), 25(10), 733-6 , --- -/--	2,5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/05/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 23, 5. Dezember 1977 (1977-12-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 184046, FUJITA, TSUTOMU ET AL: "Synthesis of new cyclohexenyl ketones from various conjugated diene hydrocarbons" XP002240122 Zusammenfassung & YUKAGAKU (1977), 26(7), 429-32 ,	2,5
X	----- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 95, no. 7, 17. August 1981 (1981-08-17) Columbus, Ohio, US; abstract no. 62434, HO, TSE-LOK: ".beta.-Bisabolene synthesis: Carroll approach" XP002240123 Zusammenfassung & SYNTHETIC COMMUNICATIONS (1981), 11(3), 237-9 ,	5
A	----- CH 586 551 A (FIRMENICH & CIE) 15. April 1977 (1977-04-15) das ganze Dokument	1,7
A	----- US 4 392 993 A (THOMAS ALAN F ET AL) 12. Juli 1983 (1983-07-12) Ansprüche -----	1

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/01561

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CH 586551	A	15-04-1977	CH	586551 A5	15-04-1977
			DE	2502767 A1	31-07-1975
			FR	2259091 A1	22-08-1975
			GB	1435887 A	19-05-1976
			JP	1009433 C	26-08-1980
			JP	50105841 A	20-08-1975
			JP	54043061 B	18-12-1979
			NL	7500838 A , B,	31-07-1975
			US	4289659 A	15-09-1981
			US	4147672 A	03-04-1979
			US	4264467 A	28-04-1981
US 4392993	A	12-07-1983	CH	645337 A5	28-09-1984
			JP	1583243 C	22-10-1990
			JP	2007931 B	21-02-1990
			JP	57070831 A	01-05-1982